

4.9. Рассеяние энергии при прохождении тока

При прохождении тока по сопротивлению происходит рассеяние энергии. Если для перемещения носителя заряда со средней скоростью v требуется сила F , то устройство, осуществляющее перемещение, должно работать, отдавая мощность $F \cdot v$. Если электрическое поле E движет ион с зарядом q , то $F = qE$ и скорость совершения работы равна $qE \cdot v$. Расходуемая энергия в конечном счете проявляется в виде тепла. В нашей модели ионной проводимости совершенно ясно, как это происходит. При столкновениях ион приобретает наряду с импульсом добавочную кинетическую энергию. После одного или нескольких столкновений импульс переориентируется случайным образом, но кинетическая энергия иона не обязательно возвращается к нормальному значению. Чтобы это произошло, ион должен передать кинетическую энергию препятствию, которое его отклоняет. Пусть носитель заряда имеет много меньшую массу, чем атом, с которым он сталкивается. Когда маленький бильярдный шар сталкивается с тяжелым кегельным шаром, в среднем передается небольшая кинетическая энергия. Поэтому ион (бильярдный шарик) будет накапливать добавочную энергию, пока его средняя кинетическая энергия не станет настолько большой, что средняя потеря энергии при столкновении будет равна энергии, полученной между столкновениями. Таким образом, после начального «нагревания» самих носителей заряда работа, выполняемая электрической силой при перемещении носителей, в конце концов, передается остальной среде в виде хаотической кинетической энергии или тепла.

Пусть стационарный ток I а течет по сопротивлению величиной R ом. Каждую секунду разность потенциалов V в переносит I к заряда, причем $V = IR$. Следовательно, в 1 сек производится работа I^2R дж ($1 \text{ к} \cdot 1 \text{ в} = 1 \text{ дж} = 10^7 \text{ эрг}$). Для мощности P (скорости выполнения работы) есть соответствующая единица: ватт, или вольт-ампер ($1 \text{ вт} = 1 \text{ дж/сек}$)

$$P = I^2R. \quad (27)$$

Стационарный ток в цепи, естественно, требует какого-нибудь источника энергии, который способен поддерживать электрическое поле. До сих пор мы избегали вопроса об электродвижущей силе, изучая только части полной цепи; «батарея» оставалась за пределами картины. В разделе 4.10 мы рассмотрим некоторые источники электродвижущей силы.

4.10. Электродвижущая сила и гальванический элемент

В цепи постоянного тока источником электродвижущей силы является механизм, переносящий заряды в направлении, противоположном тому, в котором их пытается двигать электрическое поле. Пример большой установки такого рода — электростатический генератор Ван-де-Граафа (рис. 4.15). Если все происходит стационарно,

ток по внешнему сопротивлению течет в направлении электрического поля E и в этом сопротивлении энергия рассеивается (в виде тепла) со скоростью IV_0 или I^2R . Внутри колонны генератора тоже существует электрическое поле, направленное вниз. Здесь носители заряда могут двигаться против поля, только если они сидят на непроводящей ленте. Они «приклеены» к ленте так прочно, что не могут соскользнуть по ней вдоль направленного вниз электрического поля. (Тем не менее их можно снять с ленты гораздо более сильным полем, локализованным на контактной щетке. Здесь нам нет необходимости рассматривать способы нанесения зарядов на ленту и съема их с ленты.) Необходимая для движения ленты энергия доставляется снаружи — обычно с помощью включенного в сеть электромотора, однако для этого может служить бензиновый мотор или даже человек, вращающий рукоятку. По существу, генератор Ван-де-Граафа представляет собой батарею с электродвижущей силой, равной, в этих условиях, V_0 в.

В обычных батареях перемещение носителей заряда в области, где электрическое поле обратно току, производится с помощью химической энергии. Именно, положительный заряд может двигаться к месту с более высоким электрическим потенциалом, если он при этом участвует в химической реакции, которая дает больше энергии, чем это требуется, чтобы взобраться на «электрическую горку».

Чтобы посмотреть, как этот механизм работает, исследуем какой-нибудь гальванический элемент. Гальванический элемент — это первоначальное название химического источника электродвижущей силы. В опытах Гальвани, выполненных около 1790 г., знаменитое сокращение лягушечьих ножек возвестило о химической генерации электрического тока. Вольта был первым, кто доказал, что источником тока было не «животное электричество», как думал Гальвани, а контакт разнородных металлов в цепи. Он пошел дальше и построил первую батарею — стопку элементарных ячеек, каждая из которых состояла из цинкового и медного дисков, разделенных слоем влажного картона. Вольтов «столб», как его называли, был первым практическим источником постоянного электрического тока. Существует много типов гальванических элементов, в том числе вездесущий «сухой элемент». Автомобильная батарея, если это 12-вольтовая батарея, состоит из шести соединенных последовательно свинцово-сернокислых элементов. Мы опишем другую разновидность элемента, нормальный элемент Вестона, химический состав которого довольно прост. Кроме того, элемент Вестона имеет

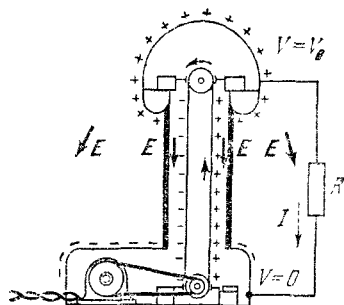


Рис. 4.15. В генераторе Ван-де-Граафа носители заряда переносятся механически в направлении, обратном тому, в котором их двигало бы электрическое поле.

большое значение в лаборатории, являясь эталоном при точных измерениях напряжения.

Один из видов элемента Вестона показан на рис. 4.16. Он состоит из H-образного стеклянного сосуда, наполненного водным раствором сульфата кадмия, $CdSO_4$. В дно каждого плеча впаян внешний ввод, осуществляющий контакт с внутренними электродами. Левый внутренний электрод представляет собой «лужицу» чистой ртути, а правый — ту же ртуть, в которой растворен металлический кадмий. (В ртути растворяется много металлов; такой раствор называется амальгамой.) Слева над поверхностью ртути находится несколько кристаллов сульфата ртути, Hg_2SO_4 , — соединения, которое очень слабо растворяется в воде. Между внешними вводами существует разность потенциалов, причем левый ввод положителен по отношению к правому. (Абсолютная величина потенциала не имеет значения; здесь важны только разности.) Вот как работает такой элемент: часть ионов кадмия переходит из амальгамы в водный раствор, причем каждый оставляет после себя два электрона, и амальгамный электрод приобретает значительный отрицательный заряд. Однако этот ток прекращается, как только в электроде оказывается столько избыточных электронов, что производимое ими притяжение препятствует дальнейшему выходу ионов кадмия.

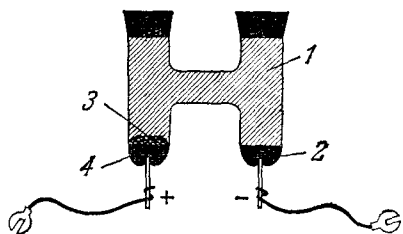


Рис. 4.16. Элемент Вестона, используемый в качестве эталона при точных измерениях напряжения. Это «ненасыщенный» элемент. В «насыщенном» элементе над каждым электродом, кроме указанных компонент, имеется избыток нерастворенного $CdSO_4$. 1 — водный раствор сульфата кадмия $Cd^{++}SO_4$, 2 — амальгама кадмия (кадмий, растворенный в ртути), 3 — сульфат ртути Hg_2SO_4 (очень слабо растворим), 4 — чистая ртуть.

Если теперь создать внешний проводящий контур, соединив концы элемента сопротивлением, то электроны потекут от отрицательного электрода к положительному. Это позволит новой порции ионов Cd^{++} перейти в раствор, а оставленные ими электроны просто пополнят отрицательный заряд этого электрода. В цепи будет течь стационарный ток, сопровождаемый миграцией ионов, замыкающей цепь внутри водного раствора. Тем временем кое-что происходит и на другом электроде. На рис. 4.17 показано, что творится при прохождении тока на каждой из двух поверхностей раздела между электродами и раствором (электролитом). На рис. 4.17, а ионы ртути Hg^+ покидают раствор, встречаются с приходящими снаружи электронами и становятся нейтральными атомами ртути. В растворе новые ионы Hg^+ возникают при растворении Hg_2SO_4 , причем одновременно в электролит добавляются новые сульфатные ионы. На рис. 4.17, б непрерывно идет диссоциация атомов кадмия, которые поступают в электролит уже в виде ионов Cd^{++} .

В результате, по существу, происходят удаление электронов из атомов кадмия и присоединение их к ионам ртути. Химик сказал бы,

что кадмий окисляется, а ртуть восстанавливается. Элемент работает потому, что этот обмен энергетически выгоден. Относительная сила связи электронов в структуре атома кадмия и атома ртути такова, что, выражаясь фигурально, стремление атомов ртути присоединить электроны превосходит желание атомов кадмия удержать их. Заметим, что на каждой из поверхностей раздела ионы движутся против электрического поля. Именно эти переходные слои, толщиной не более нескольких ангстрем, соответствуют ленте генератора Ван-де-Граафа.

Рассмотрим теперь изменения электрического потенциала во всей системе как при протекании тока, так и в его отсутствие. На рис. 4.18 по вертикали отложено изменение потенциала вдоль цепи, разомкнутой в одной точке. Разность потенциалов на зажимах при разомкнутой цепи

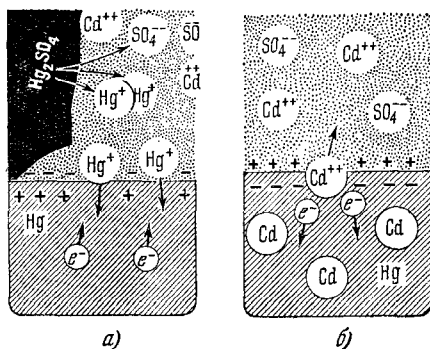


Рис. 4.17. Здесь схематически показано, что происходит на поверхности положительного электрода (а) и на поверхности отрицательного электрода (б), когда элемент Вестона соединяется с внешней нагрузкой.

есть электродвижущая сила элемента, обозначаемая \mathcal{E} . Электрическое поле равно градиенту потенциала, взятому с обратным знаком. Как в любом другом электростатическом поле, линейный интеграл от E вдоль всего пути равен нулю. (Между прочим, уровень, на

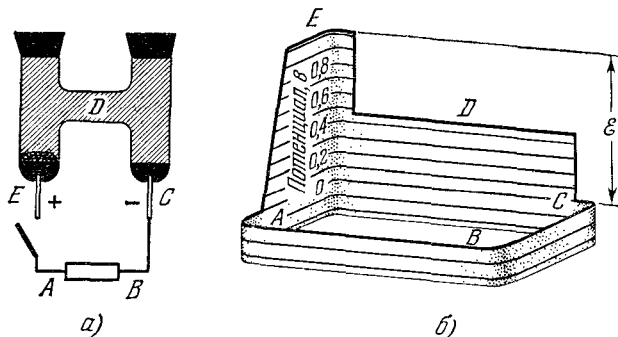


Рис. 4.18. Распределение потенциала (б) в разомкнутой цепи (а). На оси потенциалов для потенциала правого зажима произвольно принято нулевое значение.

котором изображен потенциал электролита, произволен — его нельзя непосредственно измерить.)

На рис. 4.19 показано распределение потенциала в том случае, когда по внешнему сопротивлению течет ток. Внутри электролита есть электрическое поле, направленное в ту же сторону, что и ток. Раствор сульфата кадмия ведет себя подобно обычному омическому

сопротивлению. Теперь разность потенциалов на зажимах меньше \mathcal{E} из-за наличия внутреннего падения напряжения на электролите, а также, возможно, из-за добавочного сопротивления переходных слоев. Линейный интеграл от электрического поля по всей цепи по-прежнему равен нулю. Пусть в результате протекания тока через каждую точку цепи прошло Q кулонов заряда, тогда $\mathcal{E}Q$ (если \mathcal{E} выражено в вольтах) есть энергия в джоулях, которая была рассеяна во внешней цепи и внутри элемента. Эта энергия получена из химической энергии элемента.

Цепочка реакций в элементе обратима. Это значит, что если включить в цепь навстречу элементу другой источник с большей электродвижущей силой, то ток потечет в обратном направлении и описанные процессы тоже будут протекать в обратном порядке. Именно это

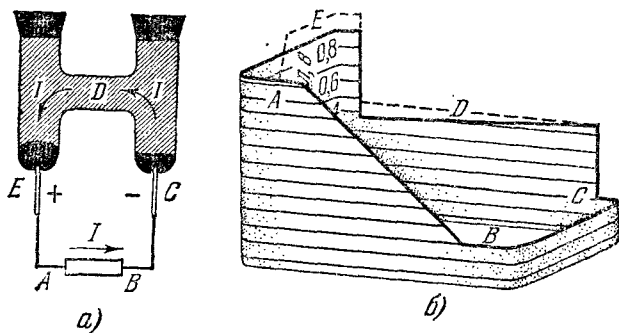


Рис. 4.19. Распределение потенциала (б) в случае, когда по внешнему сопротивлению течет ток (а). Обратите внимание на падение потенциала внутри электролита. Это рассмотрение не годится для элемента Вестона, используемого в качестве эталона. Эталонный элемент применяется в условиях, когда протекает весьма слабый ток.

происходит при зарядке батареи аккумуляторов. В обычном «сухом элементе» при разряде наступают некоторые необратимые изменения, делающие невозможным обращение процесса.

Электродвижущая сила элемента зависит от свойств атомов. Ее значения близки к одному вольту, потому что энергии связи внешних электронов в атоме лежат в диапазоне нескольких электрон-вольт, а в электродвижущей силе проявляется, по существу, разность этих энергий связи. Электродвижущая сила элемента зависит от температуры, и правильная трактовка электрохимических процессов является задачей термодинамики. В физической химии это — центральный отдел. Строго говоря, во всех этих процессах участвует не энергия, а так называемая свободная энергия, но здесь мы не станем разбираться в различии этих термодинамических понятий.

Сам элемент Вестона используется не как источник электрической энергии, а скорее как эталон разности потенциалов. Ситуация, изображенная на рис. 4.19, когда течет настолько сильный ток, что выходное напряжение падает приблизительно на 10%, была бы

грубым злоупотреблением по отношению к такому эталонному элементу. Электродвижущая сила элемента Вестона воспроизводима в высокой степени. В несколько другом варианте, когда водный раствор насыщен избыточным сульфатом кадмия в области обоих электродов, электродвижущая сила при 20°C равна $1,0183$ в. Применяя в качестве эталона элемент Вестона и подходящий потенциометр, можно надежно измерять разность потенциалов с точностью до одной миллионной.

По отношению к внешней цепи элемент вполне можно представлять в виде эквивалентной схемы, состоящей из источника электродвижущей силы \mathcal{E} , соединенного последовательно с некоторым внутренним сопротивлением R_i . Присоединение к внешнему сопротивлению R дает в результате ток

$$I = \frac{\mathcal{E}}{(R + R_i)},$$

как это показано на рис. 4.20.

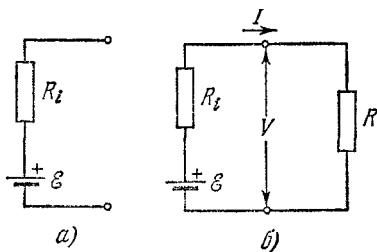


Рис. 4.20. а) Эквивалентная схема гальванического элемента — сопротивление R_i , включенное последовательно с источником электродвижущей силы, имеющей определенное значение \mathcal{E} . б) Расчет тока в цепи с гальваническим элементом:

$$I = \mathcal{E}/(R + R_i), \quad V = \mathcal{E} - IR_i.$$

4.11. Переменные токи в конденсаторах и сопротивлениях

Пусть конденсатор, емкость которого C , заряжен до некоторого потенциала V_0 . Будем разряжать конденсатор, соединив его с концами сопротивления R . На рис. 4.21 показаны конденсатор, обозначенный, как принято, символом $\text{---}||\text{---}$, сопротивление R и выключатель, который мы замкнем в момент времени $t=0$. Ясно, что по мере протекания тока конденсатор будет постепенно терять свой заряд, напряжение на конденсаторе будет уменьшаться, а это в свою очередь приведет к уменьшению тока. Чтобы увидеть, что, собственно, происходит, достаточно только выписать условия, которым подчиняется цепь. Пусть Q — заряд на конденсаторе в любой момент, V — разность потенциалов на его пластинах, равная напряжению на конденсаторе. Пусть I — ток, считаемый положительным, если он течет от положительной пластины конденсатора. Все эти величины, являющиеся функциями времени, должны быть связаны следующим образом:

$$Q = CV, \quad I = \frac{V}{R}, \quad -\frac{dQ}{dt} = I. \quad (28)$$

Исключая I и V , получим уравнение, управляющее изменением Q во времени:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{RC}. \quad (29)$$